

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-138427

(43)Date of publication of application : 30.05.1995

(51)Int.Cl.

C08L 23/16
C08K 5/01
C08K 5/14
C08L 23/10
C08L 23/20

(21)Application number : 05-285181

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 15.11.1993

(72)Inventor : HIKASA TADASHI

HAMANAKA TATSURO

TSUMADORI HIROAKI

(54) THERMOPLASTIC ELASTOMER COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a thermoplastic elastomer composition having extremely low oil bleed, excellent mechanical properties, compression set, appearance, etc.

CONSTITUTION: This thermoplastic elastomer composition is obtained by partially cross-linking a mixture comprising (A) 40-95wt.% of an oil-extended rubber containing 20-150 pts.wt. of a mineral oil-based softener based on 100 pts.wt. of an olefinic copolymer rubber having 120-350 Mooney viscosity at 100' (ML1+4100°C), (B) 5-60wt.% of a propylene-based resin having ≥ 0.955 isotactic pendant fraction of boiling heptane insoluble part and ≤ 9 wt.% boiling heptane-soluble part content and (C) 0-50wt.% of one or more polymers selected from a polybutene, a polyisobutylene and butyl rubber.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.02.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 26.01.1999

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

Patent number

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-138427

(43) 公開日 平成7年(1995)5月30日

(51) Int. Cl. ⁶	類別記号	片内整理番号	P I	技術表示箇所
C 0 8 L 23/16	LCY			
C 0 8 K 5/01	KEH			
	5/14	KES		
C 0 8 L 23/10	LCD			
	23/20	LCZ		
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁)				

(21) 出願番号 特願平5-285181

(22) 出願日 平成5年(1993)11月15日

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 日笠 忠

東京都中央区日本橋2丁目7番9号 住友化学工業株式会社内

(72) 発明者 坂中 遼郎

千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

(72) 発明者 妻島 浩昭

千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 久保山 陸 (外1名)

(54) 【発明の名称】 熱可塑性エラストマー組成物

(57) 【要約】

【構成】100℃ムーニー粘度 (ML₁₊₁, 100℃) が120～350であるオレフィン系共重合体ゴム100重量部当たり、鉱物油系軟化剤を20～150重量部含有する油系オレフィン系共重合体ゴム(A) 40～95重量%、沸騰ヘプタン不溶部のアイソタクチックペンタッド分率が0.955以上で、かつ沸騰ヘプタン可溶部の含有量が9重量%以下であるプロピレン系重合体樹脂(B) 5～60重量%並びにポリブテン、ポリイソブレンおよびブチルゴムから選ばれる少なくとも1種の重合体(C) 0～50重量%からなる混合物を部分架橋したことを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物。

【効果】オイルブリードが極めて少なく、機械的性質、圧縮永久歪み、外観等に優れた熱可塑性エラストマー組成物を提供することができる。

(2) 特開平7-138427

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】100℃ムーニー粘度（ML₁₊₁, 100℃）が120～350であるオレフィン系共重合体ゴム100重量部当たり、鉱物油系軟化剤を20～150重量部含有する油展オレフィン系共重合体ゴム（A）40～95重量％、沸騰ヘプタン不溶部のアイソタクチックペンタッド分率が0.955以上で、かつ沸騰ヘプタン可溶部の含有量が9重量％以下であるプロピレン系重合体樹脂（B）5～60重量％並びにポリブテン、ポリイソブチレンおよびブチルゴムから選ばれる少なくとも1種の重合体（C）0～50重量％からなる混合物を動的に熱処理して部分架橋してなることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項2】オレフィン系共重合体ゴムが、エチレン-プロピレン-非共役ジエン系ゴムである請求項1記載の組成物。

【請求項3】エチレン-プロピレン-非共役ジエン系ゴムが、プロピレン含有量が10～55重量％、エチリデンノルボルネン含有量が1～30重量％のエチレン-プロピレン-エチリデンノルボルネン共重合体ゴムである請求項2記載の組成物。

【請求項4】油展オレフィン系共重合体ゴム（A）の100℃ムーニー粘度（ML₁₊₁, 100℃）が、30～100である請求項1記載の組成物。

【請求項5】プロピレン系重合体樹脂（B）が、ポリプロピレン又はプロピレン-α-オレフィン共重合体樹脂である請求項1記載の組成物。

【請求項6】鉱物油系軟化剤が、パラフィン系軟化剤である請求項1記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、熱可塑性エラストマー組成物に関する。更に詳しくは、機械的性質に優れ、加硫ゴム代替が可能で、オイルブリードが少なく外観良好なオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】熱可塑性エラストマー（以下、「TPE」と言う。）は加硫工程が不要であり、通常の熱可塑性樹脂の成形機で加工が可能と言う特徴をいかして、自動車部品、家電部品或いは雑貨等を始めとする広い分野において用途が開発されてきている。この中でオレフィン系TPE組成物は、特開昭48-26838号公報等により公知である。しかし、この組成物は加硫ゴム代替分野に対しては柔軟性、引張り破断強度、破断伸びや圧縮永久歪み等の点で加硫ゴムより劣るため、用途に限界がある。これらの性能を改良する為、鉱物油系軟化剤やベルオキシド非架橋型炭化水素系ゴム状物質の添加による柔軟性の付与や、架橋助剤を併用して架橋度を高め圧縮永久歪みを改良する試みが種々なされている。（例えば、特公

昭56-15740号公報等）。

【0003】然しながら、これらの組成物では、仮に架橋度を高めて圧縮永久歪みを改良したとしても、そのために柔軟性の低下や引張試験における破断強度や破断伸びの低下あるいは組成物表面への軟化剤のブリード等が起こり、物性バランスの優れたオレフィン系TPE組成物を得ることは困難であった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】斯かる現状において本願発明が解決すべき課題は、オレフィン系TPE、特に低硬度（ショアーA硬度で90以下）のオレフィン系TPEにおいて、オイルブリードが少なく外観良好な、柔軟性、機械的特性（特に引張り破断強度、破断伸び、圧縮永久歪み）で加硫ゴム代替が可能で、ブロー成形性、押出成形性又は射出成形性等の良好なオレフィン系TPE組成物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は上記従来法の欠点を克服するために鋭意研究を重ねた結果、予め特定の鉱物油系軟化剤を含有させた油展オレフィン系共重合体ゴムと特定のプロピレン系重合体樹脂を用い、これら含有する混合物を部分架橋してなる組成物が柔軟性、機械的特性に優れていることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち本発明は、100℃ムーニー粘度（ML₁₊₁, 100℃）が120～350であるオレフィン系共重合体ゴム100重量部当たり、鉱物油系軟化剤を20～150重量部含有する油展オレフィン系共重合体ゴム（A）40～95重量％、沸騰ヘプタン不溶部のアイソタクチックペンタッド分率が0.955以上で、かつ沸騰ヘプタン可溶部の含有量が9重量％以下であるプロピレン系重合体樹脂（B）5～60重量％並びにポリブテン、ポリイソブチレンおよびブチルゴムから選ばれる少なくとも1種の重合体（C）0～50重量％とからなる混合物を動的に熱処理して部分架橋してなることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物に関するものである。以下本発明につき具体的に詳述する。

【0006】本発明において油展オレフィン系共重合体ゴム（A）で使用されるオレフィン系共重合体ゴムとは、例えばエチレン-プロピレン系共重合体ゴム、エチレン-プロピレン-非共役ジエン系ゴム、エチレン-ブテン-非共役ジエン系ゴム、プロピレン-ブタジエン系共重合体ゴムの如く、オレフィンを主成分とする無定型ランダムな弾性共重合体である。これらの中で、特にエチレン-プロピレン-非共役ジエン系ゴムが好ましい。非共役ジエンとしてはジシクロペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、シクロオクタジエン、メチレンノルボルネン、エチリデンノルボルネン等があるが、特にエチリデンノルボルネンが好ましい。

【0007】より好ましい具体的な例としては、プロピレン含有量が10～55重量％、好ましくは20～40

(3) 特開平7-138427

重量%、エチリデンノルボルネン等の非共役ジエン含有量が1~30重量%、好ましくは3~20重量%のエチレン-プロピレン-エチリデンノルボルネン共重合体ゴム(以下、「EPDM」という。)であり、且つその100℃ムーニー粘度(ML₁, 100℃)が、120~350、好ましくは140~300である。プロピレン含有量が10重量%より少ないと柔軟性が失われ、55重量%より多いと機械的特性が低下する傾向にある。エチリデンノルボルネンに代表される非共役ジエン含有量が1%より少ないと機械的特性が低下し、30重量%より多いと射出成形性が低下する傾向にある。100℃ムーニー粘度(ML₁, 100℃)が、120より低いと機械的特性が失われ、350より高いと成形品の外観が損なわれる。然るに、ムーニー粘度が120~350のEPDMを用いると機械的特性が大きく、引張破断強度や破断伸びを飛躍的に向上させ、又架橋効率が高くなることで、機械的性質、特に強度、圧縮永久歪みの向上をもたらす。EPDMは公知の方法で製造されたものを用いることが出来る。

【0008】次に、本発明で使用される鉱物油系軟化剤とは、加工性の改良や機械的特性を改良する目的で配合される高沸点の石油留分中パラフィン系、ナフテン系又は芳香族系等があるが、パラフィン系が好ましく用いられる。芳香族成分が多くなると汚染性が強くなり、透明製品或は白色製品を目的とする用途に限界を生じ、好ましくない。

【0009】油展オレフィン系共重合体ゴム(A)は、オレフィン系共重合体ゴム100重量部あたり鉱物油系軟化剤を20~150重量部、好ましくは30~120重量部含有するものである。20重量部より少ないとオレフィン系TPE組成物の流動性が低下し、特に押出加工性と射出成形性が損なわれる。一方、150重量部より多くなると可塑性が著しく増加して加工性が悪くなり、その上、製品の物性などの性能が低下するので好ましくない。そして、油展オレフィン系共重合体ゴム(A)の100℃ムーニー粘度(ML₁, 100℃)は、好ましくは30~100、より好ましくは40~90である。30より低いと機械的特性が失われ、100より高いと成形加工が困難になる傾向にある。

【0010】ムーニー粘度が120~350のEPDMを用いて鉱物油系軟化剤を大量に配合すると、柔軟性の確保と流動性の向上による加工性の改良、及び機械的特性の改良を同時に満足させることの可能なオレフィン系TPE組成物を得ることが出来る。一般にオレフィン系TPE組成物には流動性向上剤として鉱物油系軟化剤が用いられているが、本研究者らの研究によれば、油展EPDMを用いない場合にはEPDMの粘度には関係なく、EPDM100重量部あたり鉱物油系軟化剤を40重量部以上配合すると、TPE組成物表面に軟化剤のブリードが発生し、製品の汚染、粘着等がみられて好まし

くない。然し、100℃ムーニー粘度が120~350のEPDM100重量部あたり20~150重量部の鉱物油系軟化剤を予め配合した油展EPDMを用いると、軟化剤のブリードがなく、製品の汚染や粘着が認められず、かつ破断強度、破断伸び、圧縮永久歪みなどの物性の秀れたTPE組成物を得ることが出来る。この鉱物油系軟化剤の配合比が大きいかにかかわらず、軟化剤のブリードが認められないのは、ムーニー粘度の高いEPDMを用いると鉱物油系軟化剤の許容油展量の上限が上昇すること、予め好適に加えられた軟化剤がEPDMの中に均一分散する為等と考えられる。

【0011】EPDMの油展方法は公知の方法が用いられる。例えば、ロールやパンバリーミキサーのような装置を用い、EPDMと鉱物油系軟化剤を機械的に混練する方法で油展する方法、あるいはEPDM溶液に所定量の鉱物油系軟化剤を添加し、その後、スチームストリッピング等の方法により脱溶媒して得る方法などがある。このうち好ましい油展方法としてはEPDM溶液を用いる方法であり、EPDM溶液は査合で得られるEPDM溶液を用いる方が、操作が容易である。

【0012】本発明において使用される沸騰ヘプタン不溶部のアイソタクチックペンタッド分率が0.955以上で、かつ沸騰ヘプタン可溶部の含有量が9重量%以下であるプロピレン系重合体樹脂(B)は、ポリプロピレン又はプロピレンと少量の炭素数が2以上のα-オレフィンとの共重合体樹脂が好ましい。炭素数が2以上のα-オレフィンの具体例としてはエチレン、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、1-デセン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン等がある。

【0013】本発明において、該プロピレン系重合体樹脂(B)の沸騰ヘプタン不溶部のアイソタクチックペンタッド分率が0.955に満たないか、あるいは沸騰ヘプタン不溶部のアイソタクチックペンタッド分率が0.955以上でも沸騰ヘプタン可溶部の含有量が9.0重量%を越えるものでは、得られる熱可塑性エラストマー組成物の高強度が達成されない。

【0014】本発明で使用するプロピレン系重合体樹脂(B)は、沸騰ヘプタン不溶部のアイソタクチックペンタッド分率および沸騰ヘプタン可溶部の含有量が特定されるが、これらは次のように測定される。プロピレン系重合体樹脂5gを沸騰キシレン500mlに完全に溶解させた後、20℃に降温し4時間放置する。その後、速別し20℃キシレン可溶部と不溶部に分離する。次いで、20℃キシレン不溶部をさらに沸騰n-ヘプタンで8時間ソックスレー抽出して抽出残渣と抽出物に分離する。この抽出残渣を沸騰ヘプタン不溶部とする。沸騰ヘプタン可溶部とは20℃キシレン可溶部と先の沸騰n-ヘプタン抽出物とを足し合わせたものである。この沸騰ヘプタン可溶部の重量と測定に供した全プロピレン系重合体

(4)

特開平7-138427

5

5

樹脂重合から、沸騰ヘプタン可溶部の重合百分率を算出する。

【0015】アイソタクチックペンタッド分率とは、A ZambelliらによってMacromolecules 6, 925 (1973) に発表されている方法、すなわち¹³C-NMRを使用して測定されるプロピレン系重合体樹脂分子鎖中のペンタッド単位でのアイソタクチック分率である。換言すれば、アイソタクチック・ペンタッド分率はプロピレンモノマー単位が5個連続してメソ結合した連鎖の中心にあるプロピレンモノマー単位の分率である。ただし、ピークの帰属に関しては、Macromolecules 8, 678 (1975) にMacromolecules 6, 925 (1973) の訂正版が記載されているのでこれに基づいて行なうものである。具体的には、¹³C-NMRスペクトルのメチル炭素領域の全吸収ピーク中のmmmmピークの面積分率としてアイソタクチック・ペンタッド分率を測定する。この方法により英国 NATIONAL PHYSICAL LABORATORY のNPL標準物質CRM No. M19-14 Polypropylene PP/MWD/2 のアイソタクチック・ペンタッド分率を測定したところ0.944であった。

【0016】本発明において用いられるかかるプロピレン系重合体樹脂は、例えば、特開昭53-33289号公報に記載の方法により得ることができる。また重合時にルイス塩基を使用することもでき、該塩基の使用により、一般に沸騰ヘプタン可溶部の含有量は減少し、沸騰ヘプタン不溶部のアイソタクチック・ペンタッド分率は変化しない。

【0017】これらの重合体樹脂(B)のメルトフローレートは0.1~10 g/10分が好ましく、より好ましくは0.5~5 g/10分の範囲である。メルトフローレートが0.1 g/10分より小さくは加工性に問題点が生じ、10 g/10分より大きいと機械的性質等の物性が低下する傾向にある。又、本発明によるオレフィン系TPE組成物中のプロピレン系重合体樹脂(B)の量が5重量%より少ないと流動性が低下して成形品の外観不良を招き、60重量%より多いと柔軟性がなくなる。

【0018】本発明において、ポリブテン、ポリイソブチレンおよびブチルゴムから選ばれる少なくとも1種の重合体(C)は、必要に応じて、油展オレフィン系共重合体ゴム(A)40~95重量%およびプロピレン系重合体樹脂(B)5~60重量%からなる混合物中に0~50重量%配合されるが、得られた組成物の流動性向上に寄与し、該重合体(C)としてはポリイソブチレンが好ましい。

【0019】油展オレフィン系共重合体ゴム(A)及びプロピレン系重合体樹脂(B)および重合体(C)からなる混合物を部分架橋するには有機過酸化化物を用いるのが好ましく、該有機過酸化化物としては、2,5-ジメチル-2,5-ジ(1-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(1-ブチルパーオキ

シ)ヘキシン-3,1,3-ビス(1-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、1,1-ジ(1-ブチルパーオキシ)3,5,5-トリメチルシクロヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(パーオキシベンゾイル)ヘキシン-3,ジキシルパーオキシド等がある。これらの中では臭気性、スコーチ性の点で特に2,5-ジメチル-2,5-ジ(1-ブチルパーオキシ)ヘキサンが好ましい。

【0020】有機過酸化物の添加量は油展オレフィン系共重合体ゴム(A)とプロピレン系重合体樹脂(B)の合計100重量部に対して0.005~2.0重量部、好ましくは0.01~0.6重量部の範囲で選ぶことが出来る。0.005重量部未満では架橋反応の効果が小さく、2.0重量部を超えると反応の制御が難しく、又経済的にも有利ではない。

【0021】本発明の組成物を製造する際、有機過酸化物による部分架橋時に架橋助剤として、N,N'-m-フェニレンビスマレイミド、トリレンビスマレイミド、P-キノンジオキシム、ニトロベンゼン、ジフェニルグアニジン、トリメチロールプロパン、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、アリルメタクリレート等の多官能性の化合物を配合することが出来る。このような化合物の配合により、均一且つ緩やかな架橋反応が起こり、機械的特性を向上させることが可能である。

【0022】該架橋助剤の添加量は油展オレフィン系共重合体ゴム(A)とプロピレン系重合体樹脂(B)の合計100重量部に対して、0.01~4.0重量部の範囲で選ぶことが出来る。好ましくは0.05~2.0重量部である。0.01重量部未満では効果が現れ難く、4重量部を超えることは経済的にも有利ではない。

【0023】油展オレフィン系共重合体ゴム(A)、プロピレン系重合体樹脂(B)および必要に応じて重合体(C)からなる混合物を部分架橋して熱可塑性エラストマー組成物を得る具体的製法につき以下説明する。油展オレフィン系共重合体ゴム(A)、プロピレン系重合体樹脂(B)、必要により重合体(C)、及び有機過酸化物、必要に応じ更に架橋助剤等を特定の割合で混合し、動的に熱処理する。即ち溶融して混練する。混合混練装置としては従来より公知の非開放型バンバリーミキサー、二軸押出機等が用いられる。混練温度は150℃~300℃で1~30分位行えばよい。この組成物の製造において必要により、無機充填剤、酸化防止剤、耐熱剤、帯電防止剤、着色剤等の副資材を配合することが出来る。

【0024】油展オレフィン系共重合体ゴム(A)、プロピレン系重合体樹脂(B)、必要に応じて重合体(C)、及び有機過酸化物を配合、混練する際の好ましい方法としては、油展オレフィン系共重合体ゴム(A)、

(5)

特開平7-138427

7

8

とプロピレン系重合体樹脂(B)、重合体(C)との混合物、必要により更に架橋助剤や前記副資材を特定の割合で配合し、公知の非解放型混練機のパンバーミキサー等を用いて150〜250℃の温度範囲で充分混練均一化を図った後、得られた組成物と有機過酸化剤とをタンブラー又はスーパーミキサー等の密閉式混合機で充分にブレンドする。次いで、このブレンド物を強混練力の得られる二軸連続押出機を用いて、200℃〜300℃で動的に熱処理することにより、部分架橋してなる熱可塑性エラストマー組成物を得ることが出来る。

【0025】前記副資材としては、例えば、帯電防止剤の具体例として、以下のようなものがある。すなわち、

(イ)第一級アミン塩、第三級アミン、第四級アンモニウム化合物、ビリジン誘導体等のカチオン系のもの、
(ロ)硫酸化油、石ケン、硫酸化エステル油、硫酸化アミド油、オレフィンの硫酸エステル塩類、脂肪アルコール硫酸エステル塩、アルキル硫酸エステル塩、脂肪酸エチルスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、コハク酸エステルスルホン酸塩、リン酸エステル塩等のアニオン系のもの、

(ハ)多価アルコールの部分的脂肪酸エステル、脂肪アルコールのエチレンオキシド付加物、脂肪酸のエチレンオキシド付加物、脂肪酸アミノまたは脂肪酸アミドのエチレンオキシド付加物、アルキルフェノールのエチレンオキシド付加物、アルキルナフトールのエチレンオキシド付加物、多価アルコールの部分的脂肪酸エステルのエチレンオキシド付加物、ポリエチレングリコール等の非イオン系のもの、(ニ)カルボン酸誘導体、イミダゾリン誘導体等の両性系のものが一般に使用可能であるが、特に非イオン系、中でもポリオキシエチレンアルキルアミンやポリオキシエチレンアルキルアミドないしそれらの脂肪酸エステル、グリセリンの脂肪酸エステル等が好ましい。

【0026】上記の帯電防止剤は、単一の種類のものを用いても、2種以上の混合物を用いても良い。また、その配合量は本発明による熱可塑性エラストマー組成物100重量部に対し、好ましくは約0.03〜2重量部、より好ましくは約0.04〜1重量部である。配合割合をこれ以上になると、表面への滲出、熱可塑性エラストマー組成物の物性低下等がおこり、好ましくない。この帯電防止剤の添加により、柔軟性を有し、かつ、ベタツキ感のない成形品が得られる。また、ベタツキ感及び軟化剤のブリードがなくなることにより埃等の付着が減少すると同時に、帯電防止剤本来の働きである帯電性が減少し、帯電による埃の付着も減少する。

【0027】一方、成形品表面の性状として、滑り性が望まれる場合もあるが、これに対しては高級脂肪酸アミドを使用することができる。該高級脂肪酸アミドの具体例としては、ラウリン酸アミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、ペヘニン酸アミドなどの飽和脂肪

酸アミド、エルカ酸アミド、オレイン酸アミド、ブライジン酸アミド、エライジン酸アミドなどの不飽和脂肪酸アミド、メチレンビスステアリン酸アミド、メチレンビスオレイン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミドなどのビス脂肪酸アミドなどが用いられる。特に好ましい高級脂肪酸アミドとしては、融点が約70℃から110℃の化合物である。上記の高級脂肪酸アミドの配合量は、本発明による熱可塑性エラストマー組成物100重量部に対し、好ましくは約0.03〜2重量部、より好ましくは約0.04〜1重量部である。配合割合をこれ以上にすると、表面への高級脂肪酸アミドの滲出、熱可塑性エラストマー組成物の物性低下等がおこり、好ましくない。

【0028】前記副資材は本発明によるエラストマー組成物を製造するいかなる段階においても、加工時又は加工後の製品の使用時においても配合することが可能である。

【0029】本発明による熱可塑性エラストマー組成物には流動性およびゴムの性質を損わない範囲で無機充填剤、例えば炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、クレー、カオリン、タルク、シリカ、ケイソウ土、雲母粉、アスベスト、アルミナ、硫酸バリウム、硫酸アルミニウム、硫酸カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム、二硫化モリブデン、グラファイト、ガラス繊維、ガラス球、シラスバルーン、カーボン繊維等あるいは着色剤、例えばカーボンブラック、酸化チタン、亜鉛華、ベンガラ、群青、紺青、アゾ顔料、ニトロソ顔料、レーキ顔料、フタロシアニン顔料等を配合することができる。

【0030】本発明ではまたフェノール系、サルファイト系、フェニルアルカン系、フォスファイト系あるいはアミン系安定剤の如き公知の酸化防止剤、耐熱剤等をオレフィン系プラスチックあるいはオレフィン系共重合体ゴムで使用する程度配合することができる。

【0031】本発明による熱可塑性エラストマー組成物は、通常の熱可塑性プラスチックで使用されている装置で成形でき、押出成形、カレンダー成形やとくに射出成形に適している。本発明の製造方法で得られた組成物は、部分架橋されているため、耐熱性、引張特性、柔軟性および反発弾性等のゴムの性質が優れており、かつ流動性が良好であるため、大型肉厚製品とした際、フローマークやひけのない外觀の良好な製品が得られる。

【0032】本発明の方法で製造された熱可塑性エラストマー組成物の用途としては、ボディパネル、バンパー部品、サイドシールド、ステアリングホイール等の自動車部品、靴底、サンダル等の履物、電線被覆、コネクタ、キャッププラグ等の電気部品、ゴルフクラブグリップ、野球バットグリップ、水泳用フィン、水中眼鏡等のレジャー用品、ガスケツト、防水布、ガーデンホース、ベルト等の製品が考えられる。特にバンパー製品の如く大型肉厚製品の用途に適している。

9

【0033】

【実施例】以下、実施例によって本発明の内容を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例によって限定されるものではない。尚、これらの実施例および比較例におけるシート成形加工及び物性測定に用いた試験方法は以下の通りである。

(1) ムーニー粘度 (ML₁, 100℃) : ASTM D-927-57T に準拠した。EPDM について数1で算出した。

【0034】

【数1】

$$\log (ML_1 / ML_2) = 0.9066 (\Delta PHR)$$
ML₁ : EPDM のムーニー粘度ML₂ : 油層 EPDM のムーニー粘度

ΔPHR : EPDM 100 重量部当たりの油含量

【0035】(2) 押出成形性 : ユニオンプラスチック社製 USV 型 25mmφ 押出機。

フルフライトタイプスクリー、スクリー回転数 30 rpm。Tダイを使用し、判定は押出肌について行った。判定ランクについては以下の通り。

○ : 優れる Δ : 良 × : 不良

【0036】(3) オイルブリード性 : 射出成形品を 70℃ オープン中に 1 時間放置し、成形品表面にブリードするオイルを目視にて観察。判定ランクは以下の通り。

○ : ブリードは全くなし。

Δ : ブリードがわずかに有り。

× : ブリード有り。

【0037】参考例 1

攪拌機と滴下ローートをそなえた 300ml の四口フラスコを充分アルゴンで置換した。四塩化チタン 10ml、トルエン 100ml、次いで ジー n-ブチルエーテル 15.5ml を加え、この溶液を 25℃ に保った。その後、ジエチルアルミニウムクロリド 5.7ml とトルエン 15ml を滴下ローートに仕込み、この溶液を 30 分間かけて前記フラスコ中へ滴下した。滴下終了後反応液を更に 2.5 時間、25℃ で攪拌した。得られた液状反応生成物の T₁ と T₁' の含有量を測定したところ、T₁' だけが 100% (仕込み四塩化チタンのモルに対して) 検出され還元の結果が確認された。さらに 30 分間攪拌した後、2.3g のヨウ素を溶液に加え、反応溶液の温度を 100℃ まで 1 時間で上昇させ、さらに 1 時間 100℃ で攪拌した。分餾、洗浄、減圧乾燥して 14.5g の固体三塩化チタン触媒が得られた。この固体三塩化チタン触媒の組成および比表面積は、アルミニウム含有量 0.72 重量% (塩化アルミニウム換算)、ジー n-ブチルエーテル含有量 8.7 重量%、ヨウ素含有量 0.65 重量%、比表面積 5m²/g であった。

【0038】内容積 200l の攪拌機付混合器を充分に

(6)

特開平 7-138427

10

プロピレンで置換した後、液化プロピレン 60kg、ジエチルアルミニウムクロリド 60g、上記で得られた固体三塩化チタン触媒 1.1g を送入し、水素の存在下 65℃ で 4 時間攪拌した。その後、イソブタノール 0.5l およびプロピレンオキシド 0.5l が入った 200l のオートクレーブに混合スラリーを移送し、65℃ で 30 分間攪拌し、静置後上澄液を抜き出した。続いて液化プロピレン 60kg を送入し、65℃ で 30 分間攪拌し、静置後上澄液を抜き出した。この操作を 3 回繰返した後、乾燥して粉末重合体を得た。得られた粉末重合体にフェノール系酸化防止剤を 0.2 重量% 添加し、直径 65mm のスクリーを有する造粒機でシリンダー温度 230℃ で造粒しポリプロピレンペレットを得た。このポリプロピレンペレットは、メルト・フローレートが 2.0、伸縮ヘプタン不溶部のアイソタクチックペンタッド分率が 0.965、伸縮ヘプタン可溶部の含有量が 6.8 重量部であった。

【0039】実施例 1

EPDM (ML₁, 100℃ = 143、プロピレン含量 = 30 重量%、ヨウ素価 = 10) の 5 重量% ヘキサン溶液中に、EPDM 100 重量部当り鉱物油系酸化剤 (出光興産、ダイアナプロセスオイル PW-380) 40 重量部を添加し、その後スチームストリッピングで脱溶媒した油層 EPDM (ML₁, 100℃ = 78) 77 重量部、ヒスタネックス MML-100 (ポリイソブチレン、エッソ化学社製) 8 重量部、参考例 1 で得られたポリプロピレン (PP) 15 重量部、およびスライザー BM (N, N'-m-フェニレンビスマレイミド、住友化学社製) 0.3 重量部をバンバリーミキサーで 170 ~ 200℃ × 7 分間混練した後、押出機を用いてペレット状マスターバッチを作製した。次いで、マスターバッチ 100 重量部当り 0.1 重量部の 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(1-ブチルパーオキシ)ヘキサン (以下、「有機過酸化物」と記す。) をヘンシェルミキサーを用いて均一ブレンド操作を 10 分間行った。このブレンド物を強混練力の得られる 2 軸混練押出機を用いて、220℃ ± 10℃ で 70 秒間動的熱処理を行い、部分架橋してなる熱可塑性エラストマー組成物を得た。得られた組成物の物性及び成形性評価などを行った。評価結果は表 1 に示す。

【0040】比較例 1

実施例 1 においてマスターバッチを製造する際、油層 EPDM 77 重量部を JSR EP-24 (ML₁, 100℃ = 70、プロピレン含量 = 44 重量%、ヨウ素価 = 12 の EPDM、日本合成ゴム社製) 55 重量部および鉱物油系酸化剤 PW-380 22 重量部に代えた他は実施例 1 と同様に実施した。評価結果を表 1 に示す。

【0041】

【表 1】

(7)

特開平 7-138427

11

12

	実施例 1	比較例 1
油系 EPDM	77	—
JSR EP-24	—	55
PP	15	15
MML-100	8	8
PW-380	—	22
BM	0.3	0.3
マスターバッチ	100	100
有機過酸化物	0.1	0.1
押出成形性	○	×
オイルブリード性	○	△

【0042】

【発明の効果】 オイルブリードが極めて少なく、外観等

に優れた熱可塑性エラストマー組成物を提供することができる。